

**MANUFACTURE OF DIARYLCARBONATE AFTER FORMING ALKYLARYLCARBONATE  
INTERMEDIATE UNDER PRESENCE OF MOLECULAR SIEVE**

Publication number: JP58185536

Publication date: 1983-10-29

Inventor: JIYON EDOWAADO HOORUGUREN

Applicant: GEN ELECTRIC

Classification:

- international: B01J25/00; B01J31/00; C07B61/00; C07C68/06; C07C69/06;  
B01J25/00; B01J31/00; C07B61/00; C07C68/00; C07C69/00;  
(IPC1-7): B01J29/06; B01J31/02; B01J31/12; C07C68/06;  
C07C69/06

- european: C07C68/06; C07C69/06

Application number: JP19830040639 19830314

Priority number(s): US19820358493 19820315

Also published as:



US4410464 (A1)

DE3308921 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for JP58185536

Abstract of corresponding document: **US4410464**

Diphenyl carbonates are prepared by the reaction of phenol and a dialkyl carbonate in the presence of an effective amount of a suitable catalyst and a molecular sieve. The alkyl aryl carbonate produced in the first step of the reaction can be converted to the diaryl carbonate by further reaction with phenol, in the absence of molecular sieves.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58—185536

⑫ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開
C 07 C 68/06		7055—4H	昭和58年(1983)10月29日
69/06		7055—4H	
// B 01 J 29/06		7059—4G	発明の数 1
31/02		7059—4G	審査請求 未請求
31/12		7059—4G	(全 6 頁)

⑭ モレキュラーシーブの存在下でアルキルアリールカーボネート中間体を形成してからジアリールカーボネートを製造する方法

アメリカ合衆国ニューヨーク州スコチア・ワゴン・フィール・レーン12番

⑮ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー

⑯ 特 願 昭58—40839

⑰ 出 願 昭58(1983)3月14日

アメリカ合衆国12305 ニューヨーク州スケネクタディ・リバーロード1番

優先権主張 ⑱ 1982年3月15日 ⑲ 米国 (US) ⑳ 358493

㉑ 発 明 者 ジョン・エドワード・ホールグレン

㉒ 代 理 人 弁理士 生沼徳二

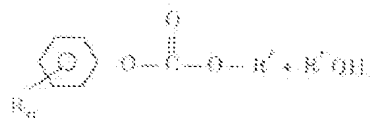
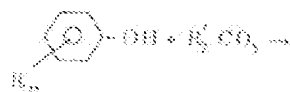
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

モレキュラーシーブの存在下でアルキルアリールカーボネート中間体を形成してからジアリールカーボネートを製造する方法

## 2. 特許請求の範囲

1. A、有効量の適当な酸媒上、適当アルカノール/重炭酸塩につき約5〜20 重量部の、式A及び式Bから成る群より選択されたモレキュラーシーブの存在下で、式

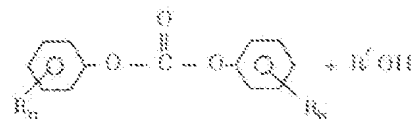
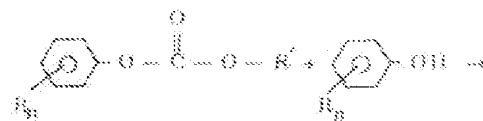


の式で、

(式中Rはアルキル、アルコキリ、アリール及びアリールオキシ基から成る群より選択され、nは0〜3の整数、R'はメチル又はエチルである。)

に従って、ジアリールカーボネートをフェノールと反応させること、及び

B、式



(式中R、n及びR'は前述の通り。)

に従い、A段階で製造されたアリールアルキルカーボネートを前記酸媒の存在下高圧において、さらにフェノールと反応させてジアリールカーボネートを製造すること、

から成るジアリールカーボネートの製造方法。

2. R'がメチルでnが0である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. ジアルキルカーボネートとフェノールとの間の反応が室温から200°Cの間で行われる特許

請求の範囲第1項に記載の方法。

イ ジアルキルカーボネートとフェノールとの反応において用いる圧力が大気圧から300 psiである特許請求の範囲第1項に記載の方法。

エ 用いる触媒がチタン酸エステルである特許請求の範囲第1項に記載の方法。

ロ 用いる触媒がスズ触媒である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

ク 用いる触媒がチタン酸エステルとスズ触媒の混合体である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

オ モレキュラーシーブがA、B及びその混合体から成る群より選択される特許請求の範囲第1項に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

現在、ポリカーボネート製造のための多くの方法が利用でき、そのいくつかは工業的に用いられている。一般に工業的方法はホスゲンの使用を含むが、毒性があるためホスゲンの使用は避け

る方がよい。

このポリカーボネート樹脂の特に望ましい製造方法は、ジアリール又は置換ジアリールカーボネートの使用を含む。しかしながら、このジアリールカーボネートの製造には数多くの方法が記載されてきたが、知られざるでは経済的に有利なものはない。必要とする触媒の量、触媒の種類、反応時間及び速度又は触媒の再利用不可能の理由で、これらの方法は経済的でないことが多い。

#### 関連出願についての表示

この発明によつて使用する主な反応物はジアルキルカーボネートである。このジアルキルカーボネートを製造する特に望ましい一方法は、「メタノールのカルボニル化」という名称の Hailgren 及び Lucas の係属中の米国特許出願 (RD-120888) に記載され、かつ請求されている。

本出願はまた、「ジアリール及び置換ジアリールカーボネートの製造方法」という名称の Holm 等の係属中の米国特許出願 (RD-122872) とも関連する。その発明の方法によると、ジ

アール及び置換ジアリールカーボネートはフェノールから製造されるが、その発明によるその他の化合物は、本発明に用いられるジアルキルカーボネートではなく、一般化炭素及び置換である。

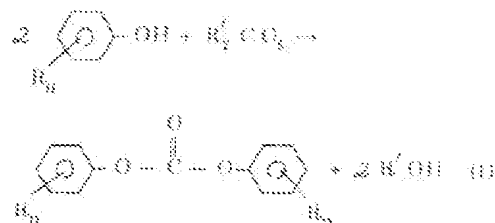
その発明においてジアルキルカーボネートは中間生成物として用いられるが、それは本発明のようにフェノールとは反応されない。

#### 発明の要約

本発明に従い、フェノール又は置換フェノール（以後フェノールという）及びジアルキルカーボネートから、ジアリール及び置換ジアリールカーボネート（以後ジアリールカーボネートと総称する）の製造方法を記載する。反応は適当な触媒とモレキュラーシーブの存在下で行なわれる。この最初の反応から得られる生成物はアルキルジアリールカーボネートである。ジアリールカーボネートの製造は、当分野では既知の方法でアルキルジアリールカーボネートを第1段階で使つたフェノールとさらに反応させることを含む。

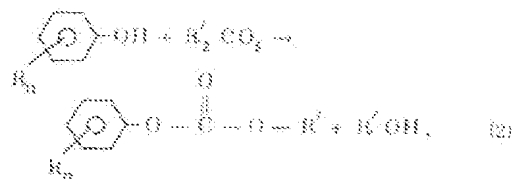
本発明によると、ジアリールカーボネートは

意味、式(1)の反応により製造される。

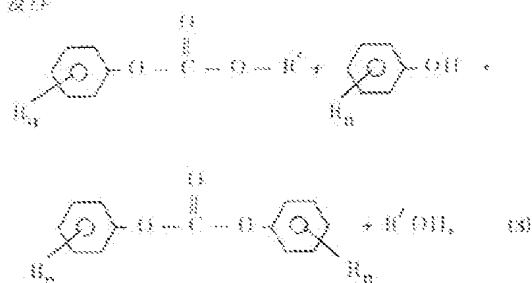


（式中Rはハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール及びアリールオキシ基から成る群より選択され、nは0～3の整数、R'はC<sub>1</sub>～2のアルキル基で、例えばメチル、エチルである。）

好ましくは、本発明による反応は次のように2段階で行なわれる。



及び



(式中 H、H' 及び n は前記の通り)

エステル交換型の反応は、広く工業的に利用される反応であり、例えばポリエステル樹脂やワイヤエナメル製造に用いられるが、この型の反応は可逆的であり、装置によつて生成物の一つを除去することにより反応が完了する。従来技術のこのような反応の場合とにおいて、平衡定数は低値であるが、式(1)の反応に対してこの平衡定数は適当でなく、反応は非常に完了させにくい。例えば Illuminati 等の米国特許第4,727,264号にみられるように先行技術では、式(1)の反応に似た反応が記載されているが、これらの反応はモレ

非常に微小な孔径をもつ。ユニオンカーバイド社はこのようなモレキュラーシーブの主要な製造会社の一つである。モレキュラーシーブの孔径はある範囲内で変化しうるが、本発明者は、孔径が $4\text{\AA}$ から $5\text{\AA}$ であるとき最も効果があることを見出した。 $7\text{\AA}$ より大きい孔径は、請求の範囲の方法においてある程度効果をもつが、メチルフェニルカーボネートとフェノールを反応させた結果、アニソールのようなエーテル化合物が副産物生成する傾向もある。ここに記載した触媒のみを用いモレキュラーシーブを含む場合は、望むジアルキルカーボネートの収量はかなり低く、従つて経済的結果を得るには、意外にもこの種のモレキュラーシーブと前記触媒が同時に存在すると所望生成物の収量を大きく増やすことを見出した。一般に、従来技術でも知られるように、モレキュラーシーブを使用前に約 $750^\circ\text{C}$ ～ $2500^\circ\text{C}$ の温度に酸素のような不活性雰囲気中で加熱することによつて活性化することが望ましい。

前記示した種々の問題を解決するためにもレ

キュラーシーブなしで行なわれ、従つて工程及び収量の点からは反応を非常に困難にしている。例えば式(1)によつてモレキュラーシーブなしで、フェノールとジメチルカーボネートからシフェニルカーボネートが製造される場合、メタノール・ジメチルカーボネート共沸混合物が生成し、これは反応混合物からの留出分離が非常に困難であり、高価な装置を必要とする。

本発明の実施で用いられるモレキュラーシーブ及びこの使用法は米国特許第3,948,760号、第4,033,858号、第4,036,739号、第2,882,243号、第3,700,077号及び第3,529,033号により詳しく開示されている。これらのシーブは一般に結晶性の含シリカ・アルミナであり、主割合の $\text{SiO}_2$ と少割合の酸化アルミニウム $\text{Al}_2\text{O}_3$ から主に構成されている。モレキュラーシーブのさらに詳しい例は、John Wiley & Sons 発行の D. W. Breck 著「ゼオライトモレキュラーシーブ・構造、化学及び使用法」(1974)に記載されている。これらのシーブは、その製造方法によつて

キュラーシーブを用いるのが非常に有効であることが明らかである。大気圧から300 psiaまでの圧で室温(約 $20^\circ\text{C}$ )から $200^\circ\text{C}$ に保たれた反応混合物からメタノールが除去され、それによつて式(1)によるアルキルアリールカーボネートへの変換が増大する。シーブの吸着率及び能力は圧力に無関係であり、除去を有効にするため、メタノールを高濃度で必要とせず高圧下で反応を行なわせてよい。さらにジアルキルカーボネートとの共沸混合物としてではなく、実質的に純粋なメタノールがモレキュラーシーブから回収できる。

式(1)によつて製造されたアルキルアリールカーボネートは、次に高圧で式(1)の反応によりジアルキルカーボネートに変えられる。

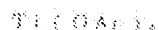
本発明の実施で触媒として用いるチタン酸エステルには例えば一般式



(式中 R はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、フェニル、トリル等の一価炭化水素で

ある。)。

のアルキル及びアリール基のチタン酸エステルがある。好ましいのは、式



(式中 R は上述のフェニル、トリル、ヘキシル等の芳香族基である。)

のアリール基のチタン酸エステルである。そのようにチタン酸エステルには例えばチタン酸テトラメチル、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラフェニル、チタン酸テトラオクチル、チタン酸テトラキス(2-エチルヘキシル)、チタン酸テトラエチル、チタン酸テトラクレシル、チタン酸テトラブチル等が好まれる。

使用できるスズ塩には、例えばジブチルスズジアセテート、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジヘキシルスズジメトキシド、ジブチルスズジブトキシド、ジブチルスズジクロライド、ジオクチルスズジフェノキシド、ジブチルスズジラウレート等があげられる。反応物、即ちジアルキルカーボネートとフェノールに掛け

る次のような米国特許に示されている。

Mader 等の第 2,747,628 号、Ponton の第 2,227,740 号、Pettit 等の第 2,646,468 号、Giamaleri の第 2,935,043 号、及び Cicci の第 2,313,271 号。

本発明による方法の第一段階は式(4)で示されるが、適したチタン酸エステル又はスズ(又はその塩化物)触媒及びモレキュラーシーブの存在下、 $10^{-5}$  から  $100 \text{ mmHg}$  の圧力、 $200^\circ\text{C}$  の温度において行なわれる。好ましくは、温度は約  $200 \sim 250^\circ\text{C}$  で圧力は  $1.25 \sim 175 \text{ psig}$  である。

前述のように式(4)の反応も適量の触媒の存在下で行なわれる。式(4)と(5)の両方に適した触媒には  $Al^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、ジアルキルスズ(IV)、 $Zr^{4+}$  の塩又はアルコキシド(例えばテトラフェノキシチタネート)及びその他適当な物質がある。本発明で用いる好ましい触媒は、ジアルキルスズ化合物及びチタン酸エステルであり、最も好ましい触媒は反応物(例えばジアルキルカーボネート及びフェノール)に相対

するスズ塩又はチタン酸エステルなら任意のものが通常目的に合う。

#### 好ましい具体例の記載

本発明に従い、式(1)によりフェノールとジアルキルカーボネートからジアリールカーボネートが形成されるが、第一段階では式(4)によつてアルキルアリールカーボネートが製造され、次いで相対量の適当な触媒と熱の存在下でさらにフェノールと反応させることにより、生成アルキルアリールカーボネートを望みのジアリールカーボネートへ変える。反応の容易さ及び最終的に製造される物質の利用の点から最も好ましいのは R がメチルで R' が H の場合である。

アルカノール、一酸化炭素及び酸素からのジアルキルカーボネート、特にジメチルカーボネートの製造は、多くの場で記載されている。例えばジアルキルカーボネート、特にジメチルカーボネートを製造する好ましい方法は前述の係数中の米国特許出願(40-72088)に示されている。ジアルキルカーボネートのその他の製造方法は例

したチタン酸テトラフェニル及びジオクチルスズオキシド混合物であり、後者は  $1:1$  のモル比が好ましい。一般に式(2)と(3)の両反応で用いる触媒の合計量は重量基準でフェノール及びジアルキルカーボネートの総量に対し  $0.01 \sim 2\%$  である。式(4)で用いる触媒は式(3)の反応を進める前に除去しないのが好ましく、これは本発明者の方法によつて明らかな利点となつている。

式(2)と(3)における反応物の比は理論量であるのが好ましい。理論量の  $\pm 25\%$  程度の変化は許容である。

式(4)の反応を行なう際、同時に生成するメタノールを除去するためにモレキュラーシーブが必要とされる。使用量はジアルキルカーボネートとフェノールとの反応の触媒消費されるべきアルカノール/グラムあたりモレキュラーシーブ  $8 \sim 20$  グラム程度であり、好ましくは  $9 \sim 10$  グラムである。用いるのに好ましいシーブは前述の反応に対しては  $4 \text{ \AA}$  及び  $5 \text{ \AA}$  のシーブである。

反応は、同分法あるいは連続法のどちらで行

なつてもよいが、変換率及びメタノール除去の点からみて連続法が好ましい。どのような場合でも、加熱及び窒素のような不活性気体の流れでモレキュラーシーブからアルコールを除去した後、その後さらにシーブを使用できる。

以下に示す実施例はどの点においても本発明の範囲を限定するものではない。実施例中の部は特に指示がなければ、すべて重量によるものである。

#### 実施例 1

2本のステンレス鋼のチューブを、1本の1/2インチの管で接続して反応装置を組み立てる。ステンレス鋼チューブは2フィート長さで、外径は3/8インチ、内径は約1/4インチであり、加熱チューブで巻いてある。次にチューブを324部のリンデ(Linde) 5Åモレキュラーシーブで満たす。3000 psig に耐えられる往復ポンプ及びカラムの圧力を調整するための背圧調節器を反応装置につなぐ。ジメチルカーボネート 90 部とフェノール 94 部との混合物を、反

応装置からジフェニルカーボネートへの変換率が約2%となる。

#### 実施例 2

リンデ5Åモレキュラーシーブの代わりにリンデ13Xモレキュラーシーブを用いて実施例1に相当する反応を行なわれ同様の結果が得られた。

#### 実施例 3

リンデ5Åモレキュラーシーブの代わりにリンデ13Xモレキュラーシーブを用いて実施例1に相当する反応を行なう。メチルフェニルカーボネートがいくらか得られるが、多量のアニソールが生成し、この発明の目的を無効にした。

#### 実施例 4

実施例1に相当する反応が行なわれるが、リンデ5Åモレキュラーシーブの代わりにリンデ5Åモレキュラーシーブを用いる。フェニルメチルカーボネートへの変換は非常に低い。

#### 実施例 5

本発明に従つて、適当な触媒と特定のモレキュラーシーブの両方を用いる必要を説明するため、

10物の重量に対して1074重量部のジオクチルスズオキシドと0.5重量部のチタン酸テトライソプロピルの存在下で、1010 ml/分の流速で1801.5℃の温度及び200 psig の圧力に維持されたモレキュラーシーブの層へ送る。フェニルメチルカーボネートが、ジメチルカーボネートに対し約20%の変換率でメタノールと共に製造された。メタノールはモレキュラーシーブに吸着され、モレキュラーシーブは次に250℃で2時間還元を施すことによつて再生された。メタノールは回収でき、モレキュラーシーブは再使用された。

#### 実施例 6

モレキュラーシーブなしで、ジオクチルスズオキシド及びチタン酸テトライソプロピル触媒と共にフェニルメチルカーボネート、未反応フェノール及びジメチルカーボネートを含む実施例1からの混合物を100℃に加熱してジメチルカーボネートを除去する。185〜195℃で2時間加熱すると、式(3)に示されるようなメチルフェニルカ

自然の圧力の下で180℃において連続法でなく静的装置において一連の操作を行なう。用いる触媒はフェノール及びジメチルカーボネートの重量の約0.05%のジオクチルスズオキシドであり、モレキュラーシーブは反応物2部当たり約1部のリンデ5Åであり、得られる結果は次の通りである。

触媒	モレキュラーシーブ	変換パーセント
無	有	0
有	無	1より小
有	有	6.5

#### 実施例 7

実施例1に記載したような装置を用い、ステンレス鋼チューブに、200℃の窒素気流によつて活性化したリンデ5Åモレキュラーシーブを合計3/8インチ詰める。フェノール188部、ジメチルカーボネート180部及びジオクチルスズオキシド1部を80℃にあたたためて触媒溶液とし、次に150 psig 圧180℃に維持されたカラムに0.8 ml/分の速度で送る。流出液132部を集め、ガス

発明は特許請求の範囲によつてのみ限定されるところである。

特許出願人 株式会社三井物産  
代理人 (18553) 生 沼 義 二

クロマトグラフィーで分析すると、フェノールからフェニルメチルカーボネートへの変換率が9/多であることが示される。存在するシープ100部あたりメタノールタタ部が吸着された。そして、シープ100部のカラムは窒素気流中で220℃に加熱すると再生し、メタノールを回収できる。

実施例 8

フェニルメチルカーボネート/1.2部、フェノールタタ部及びジエチルスズオキシド/0部を反応器において、時間/90〜2/0℃に加熱する。反応混合物からメタノールを抽出させる。抽出物を分析すると、ジフェニルカーボネートへの変換率が9/多であることがわかった。

ジメチルカーボネートの代わりにジエチルカーボネートを用いても実施例1に相当する結果が得られるだろう。同様に、実施例1に相当する結果が、置換されているフェノールの代わりに、其の定義に示されるような置換されたフェノールを用いても得られるだろう。

本発明の特定の実施例を例示し記載したが、